

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/099973 A1(51) 国際特許分類⁷: C10M 169/06, F16C 33/66 // (C10M 169/06, 115:08, 129:34, 129:42, 129:58, 129:76, 133:16) (C10M 169/06, 115:08, 129:34, 129:42, 129:58, 129:76, 133:16, 135:14, 135:18, 135:20, 135:28, 135:36, 137:10), C10N 10:00, 30:06, 30:08, 30:12, 40:02, 50:10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06703

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-156339 2002 年 5 月 29 日 (29.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP). 日本精工株式会社 (NSK LTD.) [JP/JP]; 〒141-8560 東京都品川区大崎1丁目6-3 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯 賢一 (ISO, Kenichi) [JP/JP]; 〒251-8501 神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号 日本精工株式会社内

Kanagawa (JP). 中道治 (NAKA, Michiharu) [JP/JP]; 〒251-8501 神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号 日本精工株式会社内 Kanagawa (JP). 坂本 清美 (SAKAMOTO, Kiyomi) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県横浜市 中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 木下 広嗣 (KINOSHITA, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 新日本石油株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

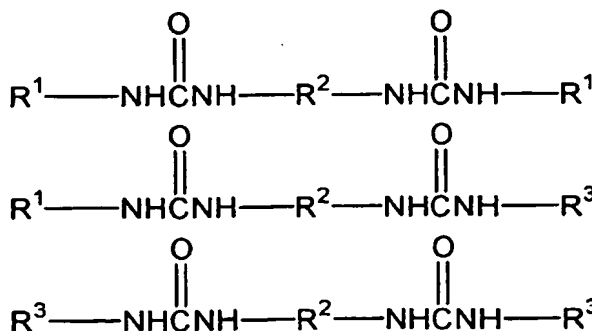
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: GREASE COMPOSITION AND ROLLING BEARING

(54) 発明の名称: グリース組成物及び転がり軸受



(1)

(2)

(3)

(57) Abstract: A grease composition which comprises a lube base oil, at least one of diurea compounds represented by the general formulae (1) to (3), a naphthenic acid salt, and either succinic acid or a derivative thereof, wherein the respective contents of the diurea compounds represented by the general formulae (1) to (3) satisfy the relationships (4) and (5) and the content of the naphthenic acid salt and that of the succinic acid or derivative thereof each is 0.1 to 10 wt.% based on the total amount of the grease composition. (1) (2) (3) (In the formulae (1) to (3), R¹ represents a C₇₋₁₂ aromatic-ring-containinghydrocarbon group; R² represents a C₆₋₁₅ divalent hydrocarbon group; and R³ represents cyclohexyl or C₇₋₁₂ alkylcyclohexyl.) 5 ≤ W₁+W₂+W₃ ≤ 35 (4) 0 ≤ (W₁+0.5×W₂)/(W₁+W₂+W₃) ≤ 0.55 (5) [In the relationships (4) and (5), W₁, W₂, and W₃ are the contents (wt.%) of the diurea compounds respectively represented by the general formulae (1) to (3) based on the total amount of the grease composition.]

[続葉有]

WO 03/099973 A1



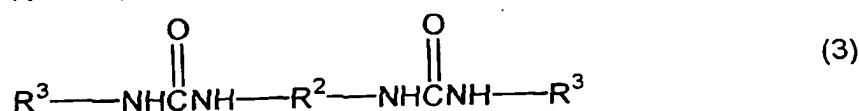
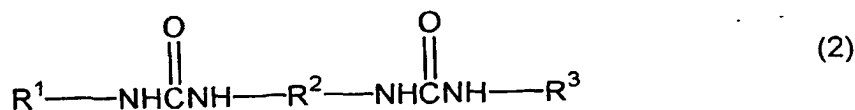
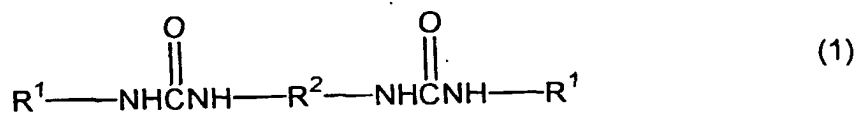
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

潤滑油基油と、一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物のうちの少なくとも 1 種と、ナフテン酸塩と、コハク酸又はその誘導体とを含有し、一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合が式 (4) 及び (5) で表される条件を満たし、且つナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれグリース組成物全量を基準として 0.1 ~ 10 質量%であるグリース組成物。



[式 (1) ~ (3) 中、 R^1 は炭素数 7 ~ 12 の芳香族環含有炭化水素基、 R^2 は炭素数 6 ~ 15 の 2 価の炭化水素基、 R^3 はシクロヘキシル基又は炭素数 7 ~ 12 のアルキルシクロヘキシル基を表す。]

$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

[式 (4)、(5) 中、 W_1 、 W_2 及び W_3 はそれぞれ一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合 (質量%) を表す。]

明 細 書

グリース組成物及び転がり軸受

技術分野

本発明は、グリース組成物及び軸受に関し、特に、自動車の電装部品、エンジン補機であるオルタネータや中間ブリー、カーエアコン用電磁ク
ラッチなどの高温高速高荷重条件下において好適に使用でき、剥離寿命
及び高温での焼付き寿命に優れたグリース組成物、並びにそのグリース
組成物を用いた転がり軸受に関する。

背景技術

自動車エンジンの各種動力装置の回転箇所、例えば、オルタネータ、
カーエアコン用電磁クラッチ、中間ブリー等の自動車電装部品、エンジ
ン補機には、一般に転がり軸受が使用されており、その潤滑には主とし
てグリースが使用されている。

自動車は小型軽量化を目的としたFF車の普及により、さらには移住
空間拡大の要望により、エンジンルーム空間の減少を余儀なくされ、上
記の電装部品・エンジン補機においても小型軽量化が一層進められてい
る。加えて、これらの部品等にも高性能・高出力化が益々求められてい
る。しかし、小型化による出力の低下は避けられず、例えばオルタネー
タやカーエアコン用電磁クラッチでは高速化することにより出力の低下
分を補っているが、これに伴いアイドラブリーも同様に高速化すること
になる。さらに、静粛性向上の要望によりエンジンルームの密閉化が進
み、エンジンルーム内の高温化が促進されるため、上記の部品等の特性
として高温に対する耐性も必要となっている。

このような高速化・高性能化に伴い、上記の部品等の軸受には水素脆
性による白色組織変化を伴った剥離が発生させる問題が顕在化しており、
これを防止することが新たな重要課題となっている。また、上記部品等

の中には高温領域(例えば170～180℃)で使用されるものもあり、
高温での耐焼付き性も重要な要求性能となっている。さらに、これらの
軸受に使用されているグリースには、他の箇所に使用されるグリースよ
りもさび止め性能に優れたグリースが必要とされる。

このような背景の下、グリースの特性を高めるための様々な添加剤処
方が提案されている。例えば特開平3-210394号公報には、油溶
性有機インヒビター(スルホン酸金属塩など)、水溶性無機不動態化剤(亜
硝酸ナトリウムなど)及び非イオン界面活性剤をそれぞれ添加したグリー
ースが開示されており、かかる添加剤処方によりさび止め性能の改善が
図られている。また、特開平9-3466号公報には、増ちょう剤とし
てジウレア化合物を用いたグリース組成物が開示されている。

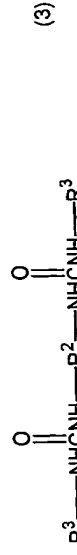
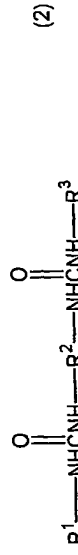
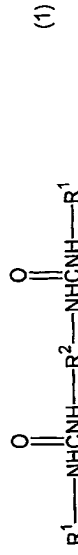
発明の開示

しかしながら、上記公報に記載のグリース組成物を用いた場合であっ
ても、高温、高速、高荷重という苛酷な条件下では、十分な剥離寿命及
び焼付き寿命を得ることは非常に困難である。例えば特開平3-210
394号公報等に関示されたグリース組成物のように防錆剤としてスル
ホン酸塩等を使用しても、さび止め性能を維持しつつ十分な剥離寿命を
達成することは必ずしも容易ではない。また、特開平9-3466号公
報に関示されたグリース組成物の場合、高速条件下での耐焼付き性は比
較的良好であるが、このような耐焼付き性を高温領域(例えば160℃
以上)まで維持可能なグリースは未だ得られていない。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、
高温、高速及び高荷重条件下で使用する場合であっても、十分な剥離寿
命及び高温焼付き寿命を達成できるグリース組成物及びそれを用いた軸
受を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、本発明のグリース組成物は、潤滑油基油

と、下記一般式 (1) ～ (3) で表されるジウレア化合物のうちの少なくとも 1 種と、ナフテン酸塩と、コハク酸又はその誘導体とを含有し、下記一般式 (1) ～ (3) で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合が下記式 (4) 及び (5) で表される条件を満たし、且つナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれグリース組成物全量を基準として 0.1 ～ 10 質量%であることを特徴とする。



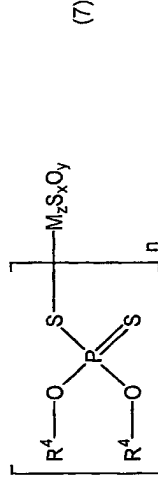
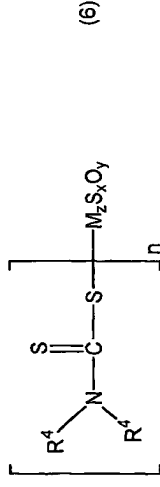
[式 (1) ～ (3) 中、R¹は炭素数 7 ～ 12 の芳香族環含有炭化水素基を表し、R²は炭素数 6 ～ 15 の 2 価の炭化水素基を表し、R³はシクロヘキシル基又は炭素数 7 ～ 12 のアルキルシクロヘキシル基を表す]

$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

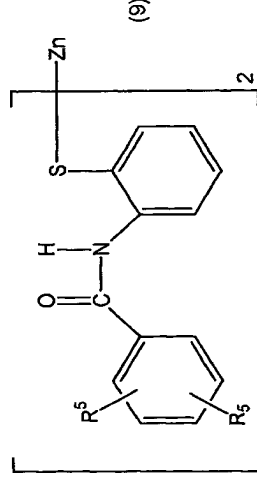
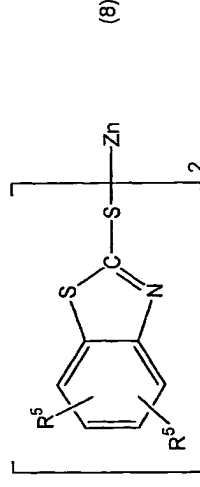
$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

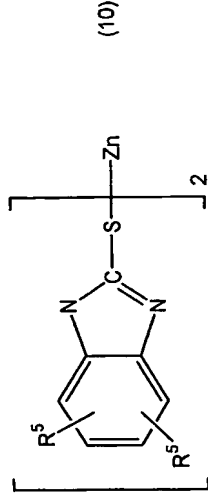
[式 (4)、(5) 中、W₁、W₂及びW₃はそれぞれ一般式 (1) ～ (3) で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合 (質量%) を表す。]

本発明のグリース組成物は、下記一般式 (6) ～ (11) で表される有機金属塩のうちの少なくとも 1 種をグリース組成物全量を基準として 0.1 ～ 10 質量%さらに含有することが好ましい。

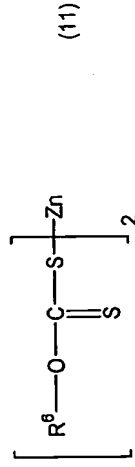


[式 (6)、(7) 中、R⁴は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基を表し、M は金属原子を表し、n は 2 ～ 4 の整数を表し、x 及び y はそれぞれ 0 ～ 4 の整数を表し、z は 1 ～ 4 の整数を表す。]





【式 (8) ~ (10) 中、 R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。】



【式 (11) 中、 R^6 は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。】

また、本発明のグリース組成物は、スルホン酸塩を含有しないことが好ましい。

また、本発明の転がり軸受は、内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回動自在に保持してなり、上記本発明のグリース組成物を、内輪、外輪及び転動体で形成される軸受空間に封入したことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の転がり軸受の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

図 2 は実施例において得られた $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ と焼付き寿命との相関を示すグラフである。

図 3 は実施例において得られたナフテン酸亜鉛の添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を示すグラフである。

図 4 は実施例において得られたコハク酸エステル添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を示すグラフである。

図 5 は実施例において得られた Z n D T C の添加量と剥離発生率及び焼付き寿命との相関を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【潤滑油基油】

本発明において使用される潤滑油基油は特に制限されず、通常潤滑油の基油として使用されているものが使用可能である。また、低温流動性不足による低温起動時の異音発生や、高温で油膜が形成され不足による焼付きを避けるために、 40°C における動粘度が、好ましくは $10 \sim 400 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 、より好ましくは $20 \sim 250 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{sec}$ である基油が望ましい。

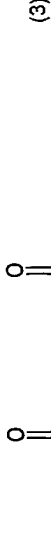
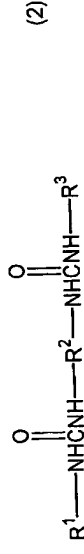
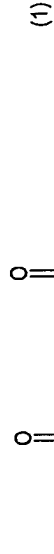
潤滑油基油の具体例としては、鉱油系、合成油系又は天然油系の潤滑油などが挙げられる。鉱油系潤滑油としては、鉱油を、減圧蒸留、油剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろろ、硫酸洗浄、白土精製、水素化精製等を通宜組み合わせて精製したものをを用いることができる。合

成油系潤滑基油としては、炭化水素系油、芳香族系油、エステル系油、エーテル系油等が挙げられる。炭化水素系油としては、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-デセンオリゴマー、1-デセンとエチレンコオリゴマーなどのポリ- α -オレフィン又はこれらの水素化物などが挙げられる。芳香族系油としては、モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼンなどのアルキルベンゼン、あるいはモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレンなどのアルキルナフタレンなどが挙げられる、エステル系油としては、ジブチルセルベケート、ジ-2-エチルヘキシルセルベケート、ジオクチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジトリデシルアジベート、ジトリデシルグルタレート、メチル・アセチルシノレートなどの

ジエステル油、トリオクチルトリメリテート、トリデシルトリメリデ-
 ト、テトラオクチルピロメリテートなどの芳香族エステル油、トリメチ
 ロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペンラルゴネート、
 ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリト
 ールペラルゴネートなどのポリオールエステル油、多価アルコールと二
 塩基酸・一塩基酸の混合脂肪酸とのオリゴエステルであるコンプレック
 スエステル油などが挙げられる。エーテル系油としては、ポリエチレン
 グリーコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモ
 ノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテルなどのポリグリコ
 ール、モノアルキルトリフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテ
 ル、ジアルキルジフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル、テトラ
 フェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキル
 テトラフェニルエーテルなどのフェニルエーテル油などが挙げられる。
 その他の合成潤滑基油としてはトリクレジルフオスフェート、シリコー
 ン油、パーフルオロアルキルエーテルなどが挙げられる。天然油系潤滑
 基油としては、牛脂、豚脂、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、パー
 ム油、パーム核油等の油脂系油又はこれらの水素化物が挙げられる。こ
 れらの基油は、1種を単独で使用してもよく、2種以上の混合物として
 用いもよい。

[ジウレア化合物]

本発明においては、下記一般式(1)～(3)で表されるジウレア化
 合物が増ちよう剤として上記潤滑油基油に添加される。



一般式(1)、(2)中、 R^1 は炭素数7～12の芳香族環含有炭化水素
 基を表す。このような芳香族環含有炭化水素基としては、具体的には、
 トリル基、キシリル基、β-フェニシル基、t-ブチルフェニル基、
 ドデシルフェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基などが挙げられる。

また、一般式(1)～(3)中の R^2 は炭素数6～15の2価の炭化
 水素基を表す。このような炭化水素基としては、直鎖状又は分枝状のア
 ルキレン基、直鎖状又は分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、
 芳香族基などが挙げられる。

また、一般式(2)、(3)中、 R^3 はシクロヘキシル基又は炭素数7～
 12のアルキルシクロヘキシル基を表す。具体的には、メチルシクロヘ
 キシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエ
 チルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシク
 ロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシ
 クロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ペンチルメチルシクロヘ
 キシル基、ヘキシルシクロヘキシル基などが挙げられる。

一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合
 は、下記式(4)及び(5)で表される条件を満たすことが必要である。

$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

[式(4)、(5)中、 W_1 、 W_2 及び W_3 はそれぞれ一般式(1)～(3)
 で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合
 (いずれも単位は質量%である)を表す。]

式(4)に示したように、一般式(1)～(3)で表されるジウレア
 化合物の含有割合の総和 $W_1 + W_2 + W_3$ は、グリース組成物全量基準で5

～35質量%である。 $W_1 + W_2 + W_3$ が5質量%に満たない場合は増ちよう剤としての効果が少ないため十分なグリース状とはならないか、又は軸受からのグリースの漏れが多くなってしまふ。同様の理由から $W_1 + W_2 + W_3$ は10質量%以上であることが好ましく、13質量%以上であることがより好ましい。また、 $W_1 + W_2 + W_3$ が35質量%を超えるとグリースとして硬くなりすぎて十分な潤滑性能を発揮することができず、同様の理由から $W_1 + W_2 + W_3$ は30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。

また、式(5)中の $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ が0.5を超えると、高温での焼付き寿命が短くなる。同様の理由から、 $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ は0.4以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましい。また、同様の理由から、 $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ は0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましい。

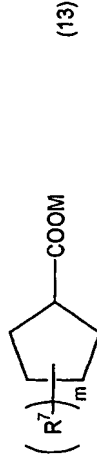
15 [添加剤]

本発明のグリース組成物は、後述するナフテン酸塩とコハク酸又はその誘導体との双方を含有するものである。なお、本発明のグリース組成物は、スルホン酸塩を含んでも含んでいなくてもよいが、水素脆性剥離をより防止できることから、スルホン酸塩を含まないことが好ましい。

(ナフテン酸塩)

本発明にかかるナフテン酸塩は、ナフテン核を有するカルボン酸塩であれば特に制限されず、当該カルボン酸は飽和、不飽和のいずれでもよいが、ナフテン核を有する飽和カルボン酸塩であることが好ましい。このようなナフテン酸塩の具体例としては、飽和単環カルボン酸塩($C_nH_{2n-1}COOM$)、飽和複環カルボン酸塩($C_{14}H_{2n-3}COOM$)及びこれら

の誘導体が挙げられる。例えば単環のカルボン酸塩としては、下記式(12)、(13)で表される化合物が好ましく用いられる。



式(12)、(13)中、Rは炭化水素基を表す。かかる炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカルール基、アラルキル基等が挙げられる。また、Mは金属元素を表し、具体的には、Co、Mn、Zn、Al、Ca、Ba、Li、Mg、Cu、Niなどが挙げられる。これらのナフテン酸塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

(コハク酸又はその誘導体)

本発明にかかるコハク酸又はその誘導体としては、コハク酸、アルキルコハク酸、アルキルコハク酸ハーフエステル、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、コハク酸イミド等を挙げることができる。これらのコハク酸又はその誘導体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

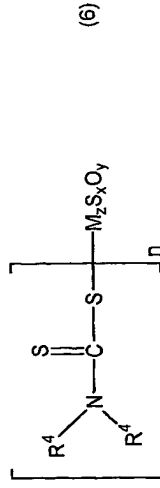
ナフテン酸塩、コハク酸又はその誘導体の含有割合は、グリース組成物全量を基準としてそれぞれ0.1～10質量%である。当該添加量が0.1質量%に満たないと、十分な防錆性を有することができない。また、当該添加量が10質量%を超えると、グリースが軟化してグリース漏れを発生させる恐れがある。さらに、それぞれの添加量がグリース組成物全量を基準として0.25～5質量%の範囲内であると、さび止め

性能がより高められると共に、グリース漏れによる焼付きがより確実に防止されるので好ましい。

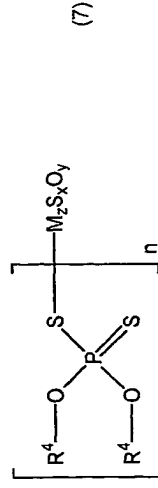
(有機金属塩)

さらに、剥離寿命及び高温での焼付き寿命を向上させるためには、下記式(6)～(11)で表される有機金属塩のうちの少なくとも1種をさらに含有することが好ましい。

一般式(6)で表される有機金属塩はジアルキルジチオカルバミン酸(DTC)系化合物であり、一般式(7)で表される有機金属塩はジアルキルジチオリン酸(DTP)系化合物である。



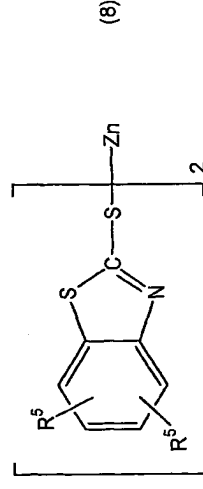
10

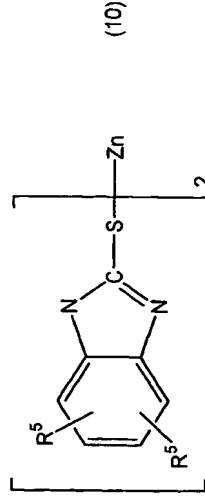
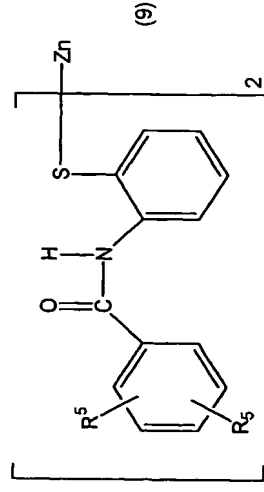


ここで、Mは金属原子を示し、具体的には、Sb、Bi、Sn、Ni、Te、Se、Fe、Cu、Mo、Znなどが挙げられる。また、R⁴は炭素数1～18の炭化水素基を表し、同一分子中のR⁴は同一でも異なってもよい。R⁴で表される炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などが挙げられ、中でも1,1,3,3-テトラメチルプロピル基、1,1,3,3-テトラメチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,3-ジメチルプロピル基、1-メチルウンデカン基、1-メチルヘキシル基、1-メチルベンチル基、2-エチルプロピル基、2-

エチルヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-ヘプチル基、4-メチルシクロヘキシル基、n-ブチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソヘプチル基、イソペンチル基、ウンデシル基、エイコシル基、エチル基、オクタデシル基、オクチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロペンチル基、ジメチルシクロヘキシル基、デシル基、テトラデシル基、ドデシル基、ドデシル基、トリデシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ノニル基、プロピル基、ヘキサデシル基、ヘキシル基、ヘニコシル基、ヘプタデシル基、ヘプチル基、ペンタデシル基、ベンチル基、メチル基、tert-ブチルシクロヘキシル基、tert-ブチル基、2-ヘキセニル基、2-メタリル基、アリル基、ウンデセニル基、オレイル基、デセニル基、ビニル基、ブタニル基、ヘキセニル基、ヘプタデセニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、sec-ペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、第三オクチルフェニル基、イソノニルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、フェニル基、ベンジル基、1-フェニルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、1,1-ジメチルベンジル基、2-フェニルイソプロピル基、3-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、ビフェニル基が好ましい。また、これらの基はエーテル結合を有しても良い。

一般式(8)～(10)で示される有機金属塩は有機亜鉛化合物である。

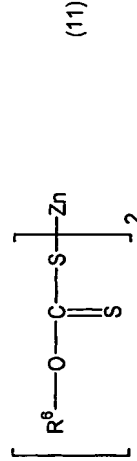




ここで、 R^5 は、水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表す。同一分子中の R^5 は同一でも異なってもよい。

5 上記有機亜鉛化合物の中でも、式(8)中の R^6 がいずれも水素原子であるメチルカプトベンゾチアゾール亜鉛、式(9)中の R^5 がいずれも水素原子であるベンゾアミドチオフェノール亜鉛、並びに式(10)中の R^5 がいずれも水素原子であるメルカプトベンゾイミダゾール亜鉛が好ましい。

10 一般式(11)で表される有機金属塩はアルキルキサントゲン酸亜鉛である。



ここで、 R^6 は、炭素数1～18の炭化水素基を表す。

15 上記一般式(6)～(11)で表される有機金属塩は、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

これらの有機金属塩の含有割合は0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。当該含有割合が0.1質量%未満では十分な剥離寿命及び高温での焼付き寿命の向上効果が得られない傾向にある。他方、当該含有割合が10質量%を超えると、有機金属塩と軸受材料とが反応する恐れがあり、また、これらの有機金属塩は比較的高価でありコスト高の要因となりやすく、また、高温での焼付き寿命が短くなるおそれがある。

本発明のグリース組成物には、さらにその性能を高めるため、必要に応じて公知の添加剤を含有させることもできる。この添加剤としては例えば、金属石けん、ペントン、シリカゲルなどのゲル化剤；アミン系、フェノール系、イオウ系などの酸化防止剤；塩素系、イオウ系などの極圧剤；脂肪酸、動植物油などの油性剤；ソルビタエンステルなどのさび止め剤；ペントリアゾール、亜硝酸ソーダなどの金属不活性化剤；ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレンなどの粘度指数向上剤などが挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。この際、これらの添加剤の含有割合は、本発明の目的を達成できれば特に限定されるものではないが、含有割合の総和がグリース組成物全量を基準として20質量%以下であることが好ましい。

【製法】

20 本発明のグリース組成物を調製するには、潤滑油基油に、一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物、ナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体、あるいはさらに必要に応じて有機金属塩等を均一混合する方法により得ることができる。また、一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物の混合物を一段階の反応で調製する際に、溶媒として潤滑油基油を用い、さらに反応後の混合物にナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体等を加える方法によっても、本発明のグリース組成物を得る

ことができる。

〔転がり軸受〕

本発明の転がり軸受は、内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回動自在に保持してなり、上記本発明のグリース組成物を、内輪、外輪及び転動体で形成される軸受空間に封入したことを特徴とするものである。

図1は本発明の転がり軸受の実施形態にかかる玉軸受を示す模式断面図であり、玉軸受1をその回転軸を含む平面で切断したものである。

図1に示した玉軸受1においては、内輪10と外輪11との間の空間には転動体としての複数の玉13が保持器12を介して略等間隔で保持されており、内輪10、外輪11、保持器12及び玉13で形成される軸受空間（グリース封入部S）には本発明のグリース組成物が充填されている。このグリース封入部Sの両側の露出面には該露出面を覆うようにリング状のシール14が配置されており、シール14の内径側端部に形成されたリップ15が内輪10と接すること、グリース封入部Sが封止され、グリースの漏洩及び外部からグリース封入部Sへの水分や異物の混入が防止される。

上記実施形態においては、グリース封入部Sに本発明のグリース組成物を封入することによって、高温、高速及び高荷重条件下で使用する場合であっても、十分な剥離寿命及び高温焼付き寿命の達成が可能となる。従って、自動車の電装部品、エンジン補機であるオルタネータや中間プーリ、カーエアコン用電磁クラッチなどの高温高速高荷重条件下において好適に使用することができる。

なお、本発明の転がり軸受は上記の実施形態に限定されるものではない。例えば、図1には玉軸受を示したが、本発明の転がり軸受は円筒ころ軸受、円錐ころ軸受、針状ころ軸受等のころ軸受であってもよい。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例1～28、比較例1～8

以下の手順に従って、それぞれ表1～6に示す組成を有する実施例1～28及び比較例1～8のグリース組成物を調製した。

すなわち、メタンジイソシアネートを混合した潤滑油基油と、アミンを混合した潤滑油基油とを、メタンジイソシアネートとアミンとが所定のモル比となり且つその合計量が所定量となるように混合し、加熱攪拌して反応させた。得られた半固体状物に、予め潤滑油基油に溶解した各種添加剤を加えて十分に攪拌し、ロールミルを通すことで目的のグリース組成物を得た。用いた成分を以下に示す。

基油

PAO：ポリ- α -オレフィン水素化物（40℃における動粘度：47 mm^2/s ）

エーテル：ジアルキルジフェニルエーテル（40℃における動粘度：100 mm^2/s ）

エステル：ペンタエリスリトールテトラエステル（40℃における動粘度：33 mm^2/s ）

添加剤

ナフテン酸亜鉛（Zn含有量：10%）

コハク酸エステル：アルケニルコハク酸ハーフエステル（全酸価：155 mg KOH/g ）

ZnDTC：ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛

ZnDTP：ジアルキルジチオリン酸亜鉛

NiDTC：ジアルキルジチオリン酸ニッケル

スルホン酸バリウム（全酸価：30 mg KOH/g）。

次に、実施例 1～28 及び比較例 1～8 の各グリース組成物について以下の試験を行った。

（焼付き寿命試験）

5 内径 φ17 mm、外径 φ52 mm、幅 16 mm の接触ゴムシール付き
深溝玉軸受にグリースを 2.3 g 封入し、内輪回転速度 20,000 m
in⁻¹、軸受温度 170℃、ラジアル荷重 98 N の条件で軸受を連続回
転させた。焼付きが生じて軸受外輪温度が 180℃に達したときに、試
験を終了とした。この試験を 4 例行い、その試験終了までの時間の平均
10 値が 1,000 時間以上であることを合格とした。得られた結果を表 1
～6 に示す。

（急加減速試験）

15 エンジンを用いてオルタネータに組み込んだ軸受を急加減速させるこ
とで剥離寿命を評価した。すなわち、グリース組成物 2.36 g を封入
した単列深溝玉軸受（内径 φ17 mm、外径 φ47 mm、幅 14 mm）
をオルタネータに組み込み、エンジン回転速度 1,000～6,000
min⁻¹（軸受回転速度 2,400～13,300 min⁻¹）の繰り返し、
室温雰囲気下、ブーリー荷重 1,570 N の条件で軸受を連続回転させた。
試験の終了は、試験時間が 1,000 時間経過したとき、あるいは軸受
20 外輪転走面に剥離が生じて振動が発生したときとした。この試験を 10
例行い、下記式：

$$\text{剥離発生率} = (\text{剥離発生数} / \text{試験数}) \times 100$$

に基づいて剥離発生率を求めた。得られた結果を表 1～6 に示す。

（防錆試験）

25 内径 φ17 mm、外径 φ47 mm、幅 14 mm の接触ゴムシール付き
深溝玉軸受にグリース 2.3 g を封入し、1,800 min⁻¹で 1 分間

回転させた。回転停止後、軸受内に濃度 0.5 質量%の塩水 0.5 cc
を注水し、さらに 1,800 min⁻¹で 1 分間回転させた。52℃、1
00% RH の条件下で 48 時間放置した後、試験軸受の内外輪軌道面の
錆の発生状態を以下に示す基準で評価した。得られた結果を表 1～6 に
5 示す。

＜錆評価点＞

1：錆なし

2：小錆 3 点以下

3：小錆 4 点以上。

10 また、上記の試験において得られた $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ と焼付き寿命との相関を図 2、ナフテン酸亜鉛の添加量と剥離発
生率及び錆び評価点との相関を図 3、コハク酸エステルの添加量と剥離
発生率及び錆び評価点との相関を図 4、ZnDTC の添加量と剥離発生
率及び焼付き寿命との相関を図 5 にそれぞれ示す。

実施例		シイソノキート[mol]	モ/アミン p-トルイジン	シロハキシルアミン	$W_1+W_2+W_3$ [質量%]	$(W_1+0.5 \times W_2)$ $(W_1+W_2+W_3)$	増ちよう 剤		基油		添加剤						焼付き寿命時間 [h]	剥離発生率 [%]	さび評価点
実施例 12	実施例 11	2	1	3	18	0.25	PAO [質量%]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1850	0	1
実施例 8	実施例 9	2	1	3	18	0.25											1300	0	2
実施例 10	実施例 11	2	1	3	18	0.25	PAO [質量%]	79.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1850	0	2
実施例 12	実施例 11	2	1	3	18	0.25											1750	0	2

表 2

実施例		シイソノキート[mol]	モ/アミン p-トルイジン	シロハキシルアミン	$W_1+W_2+W_3$ [質量%]	$(W_1+0.5 \times W_2)$ $(W_1+W_2+W_3)$	増ちよう 剤		基油		添加剤						焼付き寿命時間 [h]	剥離発生率 [%]	さび評価点
実施例 1	実施例 2	1	0	2	18	0	PAO [質量%]	80.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1400	0	2
実施例 3	実施例 4	2	1	3	18	0.25											1550	0	2
実施例 5	実施例 6	2	1	3	18	0.25	PAO [質量%]	80.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1600	0	2
実施例 7	実施例 8	2	1	3	18	0.25											1450	0	2
実施例 9	実施例 10	2	1	3	18	0.25	PAO [質量%]	79.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1900	0	2
実施例 11	実施例 12	2	1	3	18	0.25											1850	0	2

表 1

[illegible]

表 4

増ちよう 剤	モ/ミジ [mol]	シクロキシルブシ	3	3	3	3	18	
		$\frac{(W_1+W_2 \times W_3)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.25	0.25	0.25	0.25	
		$W_1+W_2+W_3$ [質量%]		18	18	18	18	
基油	PAO [質量%]		80.9	80.5	78.0	76.0	80.9	
	エーテル [質量%]		—	—	—	—	—	
	エスデル [質量%]		—	—	—	—	—	
添加剤	ナフチン酸亜鉛 [質量%]		0.1	0.5	3.0	5.0	1.0	
	コハク酸エステル [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	
	ZnDTP [質量%]		—	—	—	—	—	
	ZnDTC [質量%]		—	—	—	—	—	
	NiDTC [質量%]		—	—	—	—	—	
	スルホニウム酸 [質量%]		—	—	—	—	—	
燃付き寿命時間 [h]			1800	1700	1500	1400	1850	
剝離発生率 [%]			0	0	0	0	0	
さび評価点			2	2	2	2	1	
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18
実施例			13	14	15	16	17	18

表 3

9

増ちょう		剤		基油				添加剤					燃付き寿命時間 [h]		剥離発生率 [%]		さび耐塩点	
モ/7ミ	[mol]	シロハキルアミ	$(W_1+W_2+W_3)$ [質量%]	$(W_1+0.5 \times W_2)$ [質量%]	PAO [質量%]	エーテル [質量%]	ナフチン酸亜鉛 [質量%]	コハク酸エステル [質量%]	ZnDTC [質量%]	ZnDTP [質量%]	NiDTC [質量%]	スルホニル機/ウム [質量%]	燃付き寿命時間 [h]	剥離発生率 [%]	さび耐塩点			
2	2	2	18	0.75	78.0	—	1.0	1.0	—	—	—	—	750	0	2			
1	3	0	20	1	79.95	—	1.0	1.0	—	—	—	—	800	10	2			
3	2	1	18	0.25	79.95	—	0.05	1.0	—	—	—	—	1800	0	3			
1	3	3	18	0.25	79.95	—	1.0	0.05	—	—	—	—	1550	0	3			
1	3	3	18	0.25	69.0	—	12.0	1.0	—	—	—	—	700	10	1			
2	2	2	18	0.25	69.0	—	1.0	12.0	—	—	—	—	600	10	1			
3	3	3	18	0.25	80.0	—	—	—	—	—	—	—	800	40	2			
2	2	2	18	0.25	79.0	—	—	—	—	—	—	—	850	30	2			
比較例8	比較例6	比較例5	比較例4	比較例3	比較例2	比較例1												

表 5

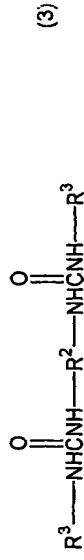
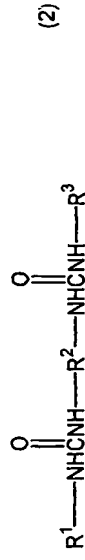
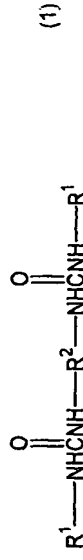
[illegible]

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、剥離寿命、高温焼付き寿命に極めて優れたグリース組成物及びそれを用いた転がり軸受を得ることができる。従って本発明は、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品、エンジン補機の転がり軸受において非常に有用である。

請求の範囲

1. 潤滑油基油と、下記一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物のうちの少なくとも1種と、ナフテン酸塩と、コハク酸又はその誘導体とを含有し、下記一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合が下記式 (4) 及び (5) で表される条件を満たし、且つ前記ナフテン酸塩及び前記コハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれグリース組成物全量を基準として0.1 ~ 10質量%であるグリース組成物。



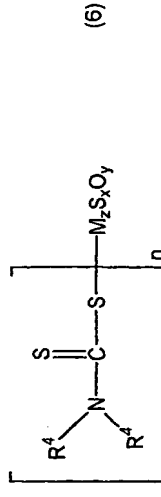
[式 (1) ~ (3) 中、R¹は炭素数7 ~ 12の芳香族環含有炭化水素基を表し、R²は炭素数6 ~ 15の2価の炭化水素基を表し、R³はシクロヘキシル基又は炭素数7 ~ 12のアルキルシクロヘキシル基を表す]

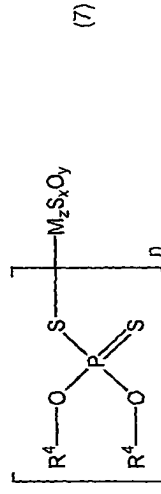
$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

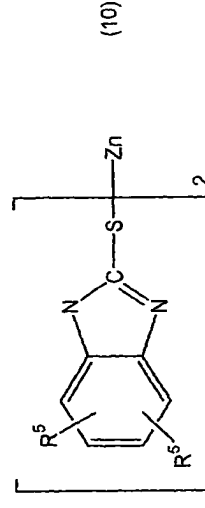
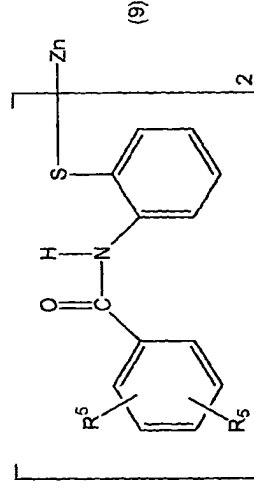
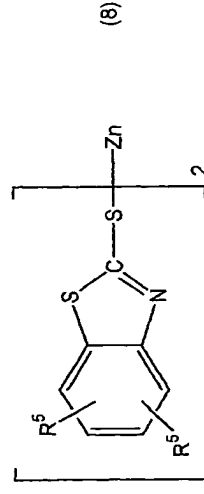
[式 (4)、(5) 中、W₁、W₂及びW₃はそれぞれ一般式 (1) ~ (3) で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合 (質量%) を表す。]

2. 下記一般式 (6) ~ (11) で表される有機金属塩のうちの少なくとも1種をグリース組成物全量を基準として0.1 ~ 10質量%さらに含有する、請求項1に記載のグリース組成物。

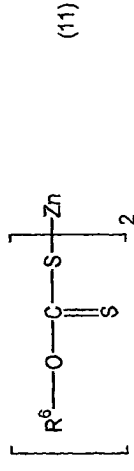




〔式 (6)、(7) 中、R⁴は炭素数1～18の炭化水素基を表し、Mは金属原子を表し、nは2～4の整数を表し、x及びyはそれぞれ0～4の整数を表し、zは1～4の整数を表す。〕



〔式 (8)～(10) 中、R⁵は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表す。〕



〔式 (11) 中、R⁶は炭素数1～18の炭化水素基を表す。〕

3. スルホン酸塩を含有しない、請求項1に記載のグリース組成物。
4. 内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回動自在に保持してなり、請求項1に記載のグリース組成物を、前記内輪、前記外輪及び前記転動体で形成される軸受空間に封入した転がり軸受。

図1

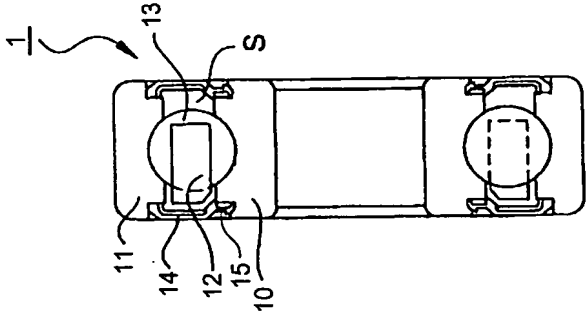


図2

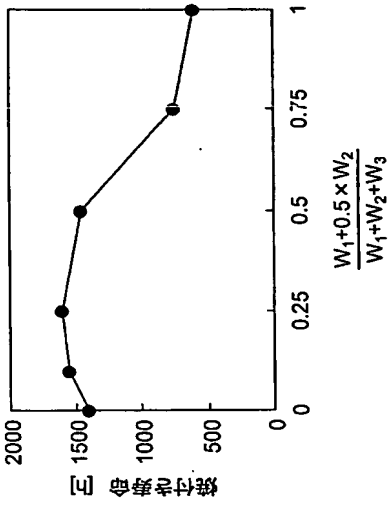


図3

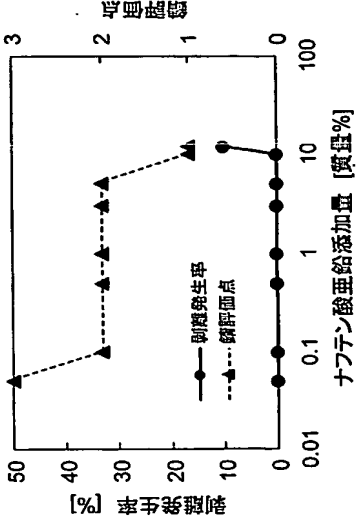


図4

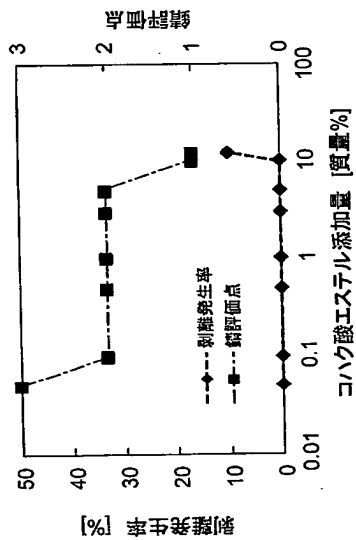
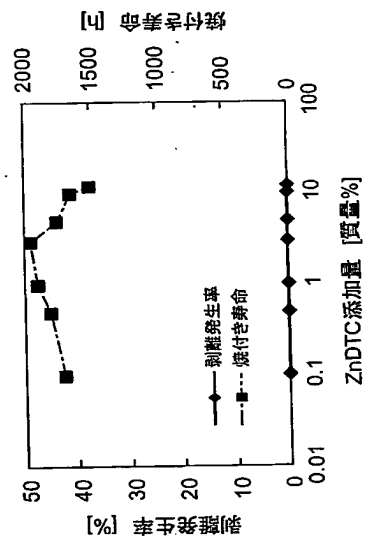


図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M169/06, F16C33/66// (C10M169/06, 115:08, 129:34,
129:42, 129:58, 129:76, 133:16) (C10M169/06, 115:08,
129:34, 129:42, 129:58, 129:76, 133:16, 135:14, 135:18,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M169/06, 115:08, 129/26-129/84, 133/16, 135/12-135/36,
137/10, C10N10:00-10:16, 30:06-30:08, 30:12, 40:02, 50:10,
F16C33/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/0034306 A1 (ISO, Kenichi et al.), 25 October, 2001 (25.10.01), & DE 10108343 A1 & JP 2001-234935 A & US 2002/0082175 A1	1-4
Y	JP 10-121083 A (NTN Corp.), 12 May, 1998 (12.05.98), (Family: none)	1-4
Y	EP 869166 A1 (NIPPON OIL CO., LTD.), 07 October, 1998 (07.10.98), & JP 10-273690 A & US 6020290 A	2
Y	US 6352961 B1 (NSK LTD.), 05 March, 2002 (05.03.02), & JP 11-269478 A	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2003 (20.08.03)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-204463 A (NSK Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), (Family: none)	2
Y	JP 2000-26874 A (NSK Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	2
Y	JP 2000-303089 A (NSK Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), (Family: none)	2
Y	JP 4-239597 A (Hitachi, Ltd.), 27 August, 1992 (27.08.92), (Family: none)	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06703

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ 135:20, 135:28, 135:36, 137:10) C10N10:00, 30:06, 30:08,
30:12, 40:02, 50:10

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C10M 169/06, F16C 33/66 // (C10M 169/06, 115:08, 129:34, 129:42, 129:58, 129:76, 133:16) (C10M 169/06, 115:08, 129:34, 129:42, 129:58, 129:76, 133:16, 135:14, 135:18, 135:20, 135:28, 135:36, 137:10) C10N 10:00, 30:06, 30:08, 30:12, 40:02, 50:10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C10M 169/06, 115/08, 129/26-129/84, 133/16, 135/12-135/36, 137/10 C10N 10:00-10:16, 30:06-30:08, 30:12, 40:02, 50:10 F16C 33/66		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2001/0034306 A1 (ISO Kenichi et al.), 2001. 10. 25 &DE 10108343 A1 &JP 2001-234935 A &US 2002/0082175 A1	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.08.03	国際調査報告の発送日 02.09.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-121083 A (エヌティエヌ株式会社) , 1998. 05. 12 (ファミリーなし)	1-4
Y	EP 869166 A1 (NIPPON OIL CO. LTD.) , 1998. 10. 07 & JP 10-273690 A & US 6020290 A	2
Y	US 6352961 B1 (NSK LTD.) , 2002. 03. 05 & JP 11-269478 A	2
Y	JP 10-204463 A (日本精工株式会社) , 1998. 08. 04 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2000-26874 A (日本精工株式会社) , 2000. 01. 25 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2000-303089 A (日本精工株式会社) , 2000. 10. 31 (ファミリーなし)	2
Y	JP 4-239597 A (株式会社日立製作所) , 1992. 08. 27 (ファミリーなし)	2

THIS PAGE BLANK (USPTO)